



PROPOSTA DE APLICAÇÃO DO SOFTWARE MATHEMATICA NO ENSINO DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS

Miguel Angelo Granato - mgranato@dequi.fauenquil.br

Departamento de Engenharia Química

Samuel Conceição de Oliveira - scoliveira@debiq.fauenquil.br

Departamento de Biotecnologia

Luiz Carlos de Queiroz - queiroz@dequi.fauenquil.br

Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Engenharia Química

Rodovia Itajubá-Lorena Km 74,5

12600-000, Lorena-SP

***Resumo:** No ensino de certas disciplinas do curso de Engenharia Química, os recursos computacionais são escassos ou pouco explorados. Este trabalho pretende propor uma aplicação do software Mathematica, como ferramenta auxiliar para o ensino de Operações Unitárias. A proposta consiste em simular uma unidade de destilação flash multicomponente, empregando o Mathematica. O uso dessa ferramenta pode facilitar a compreensão dos fundamentos envolvidos neste processo de separação e contribuir significativamente para o processo de ensino-aprendizagem.*

***Palavras-chave:** Processo de separação, Destilação flash, Simulação, Mathematica*



1. INTRODUÇÃO

A maioria dos processos químicos envolve no mínimo um reator químico, o qual é acompanhado por determinado número de operações de separação. A maior parte das reações fornece como produto final não apenas um componente mas vários. Entretanto, o interesse é sempre por um dos produtos originados pela reação. Em algumas situações pode ser que o interesse esteja voltado para um produto que atenda a uma determinada faixa de temperatura de ebulição como é o caso do refino do petróleo, onde os produtos não são puros e sim misturas (gasolina, óleo diesel, querosene e outros), BRITO (2002).

De um modo geral pode-se definir a separação como sendo uma operação envolvendo processos físicos e às vezes químicos através dos quais uma mistura homogênea é dividida em pelo menos duas frações com composições diferentes. A partir da mistura original é obtida uma nova mistura cuja fração molar de um ou mais componentes é superior à inicial.

A separação pode ser efetuada por meio de diferentes processos físicos ou físico-químicos, sendo classificada em duas grandes classes: separação por equilíbrio de fases e separação por diferença de propriedades cinéticas dos componentes da mistura (GUNTHER, 1999). A separação por equilíbrio de fases é baseada nas diferenças entre as propriedades de equilíbrio dos componentes a serem separados. Como exemplos deste tipo de separação tem-se a destilação e absorção (gás-líquido); adsorção e sublimação (gás-sólido); extração (líquido-líquido); cristalização fracionada (líquido-sólido). A outra classe de processos baseia-se na velocidade de difusão através de barreiras ou na velocidade de migração em campo elétrico, gravitacional ou térmico. Como exemplos desses processos tem-se a diálise, filtração com membrana e osmose (separação pelo uso de barreiras); eletrodeposição, ultracentrifugação e difusão térmica (separação pela aplicação de campos).

Um objetivo comum a todos os processos de separação é o fracionamento adequado dos componentes presentes na mistura, envolvendo menor consumo energético, máxima velocidade e máximo rendimento. Para que a separação seja efetiva é necessário que os constituintes da mistura apresentem diferenças significativas nas propriedades nas quais o processo de separação está baseado. A complexidade da mistura a ser separada, tanto do ponto de vista do número de componentes presentes quanto de suas propriedades físicas e químicas, define a dificuldade da operação e os tipos de processos adequados a sua execução. Além disso é necessário considerar também a quantidade a ser processada, que pode variar desde uma produção em escala industrial até pequenas quantidades envolvidas em técnicas de análises de misturas em laboratório (GUNTHER, 1999).

Os processos de separação por equilíbrio de fases são processos que envolvem transferência de massa entre fases porque durante o processo uma nova fase é originada. Esta nova fase pode ser originada pela adição de calor como no caso da destilação ou pela adição de um agente de separação como no caso da extração líquido-líquido. Para alcançar a separação, uma diferença de potencial deve existir entre as fases para que os componentes possam ser separados. Esse potencial é governado pelas relações de equilíbrio termodinâmico e a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio depende da taxa de transferência de massa entre as fases. Após um suficiente tempo de contato entre as fases, a separação é completada (BRITO, 2002).

Para o dimensionamento de uma unidade de separação por equilíbrio de fases são necessários conhecimentos de termodinâmica da Engenharia Química além de conhecimentos de balanços materiais e energéticos em equipamentos industriais. O cálculo do número de estágios necessários a uma separação requer a solução simultânea de equações de balanço de massa e energia e relações de equilíbrio. Essas equações são não lineares o que dificulta

consideravelmente a solução. Quando se tem um número elevado de estágios ou componentes envolvidos, o sistema de equações resultante é extremamente extenso e a solução se torna inviável de ser obtida manualmente sendo necessário a utilização de procedimentos computacionais (BRITO, 2002).

O objetivo deste trabalho foi ilustrar a aplicação do software *Mathematica* como uma ferramenta auxiliar no ensino da disciplina Operações Unitárias, utilizando-o para a simulação de uma unidade de destilação flash multicomponente.

2. DESTILAÇÃO FLASH

Quando a mistura a ser separada inclui componentes que apresentam diferença significativa na volatilidade, ou seja, grande diferença quanto a tendência de vaporizar, as operações de vaporização flash (Figura 1a) ou condensação parcial (Figura 1b) podem ser utilizadas para alcançar a separação desejada. Na Figura 1a, a alimentação líquida é pré-aquecida para em seguida sofrer um processo de redução de pressão através de uma válvula, o que resulta em uma vaporização parcial. O vapor originado será mais rico no componente mais volátil. Na Figura 1b ocorre o contrário, isto é, a alimentação sofre um processo de resfriamento e como resultado tem-se uma condensação parcial. Neste caso, o componente menos volátil estará presente em maior quantidade na fase líquida.

Quando a volatilidade relativa é próxima de 1,0 a operação flash fornece como resultado uma separação muito pobre mas é freqüentemente utilizada como uma etapa auxiliar na preparação de correntes que vão alimentar outros tipos de separadores tais como colunas de destilação.

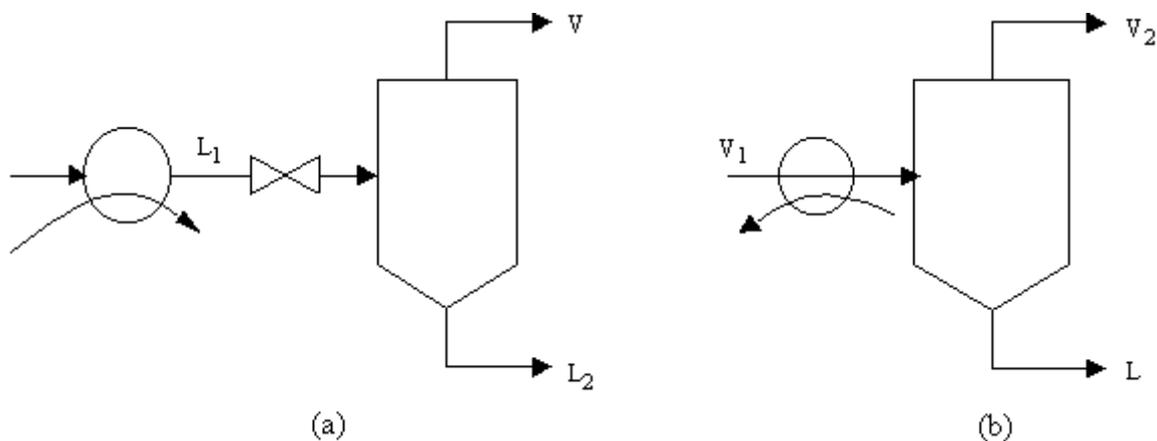


Figura 1 - Esquema de uma separação flash: (a) Vaporização flash; (b) Condensação parcial

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Considere a unidade de destilação flash mostrada esquematicamente na Figura 2.

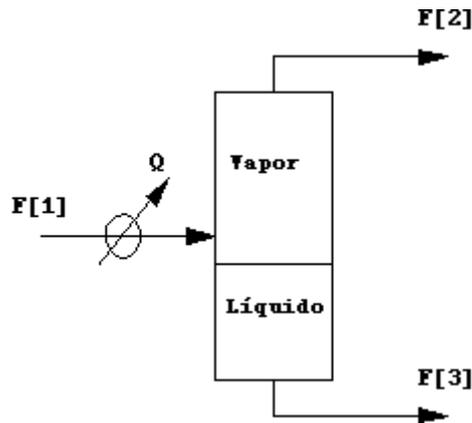


Figura 2 - Esquema de uma unidade de destilação flash para fins de modelagem matemática

O fluxo de alimentação da unidade flash é denotado por $F[1]$ e os fluxos de saída de vapor e líquido são $F[2]$ e $F[3]$, respectivamente. De um modo semelhante a temperatura e pressão do m -ésimo fluxo são denotadas por $T[m]$ e $P[m]$. A fração molar do i -ésimo componente no m -ésimo fluxo é $x[i,m]$. Com esta nomenclatura pode-se escrever as seguintes equações governantes da unidade flash:

- Relações de restrição da soma das frações molares em cada fluxo

$$\sum_{i=1}^N x[i,1] = 1 \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^N x[i,2] = 1 \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^N x[i,3] = 1 \quad (3)$$

- Equação de balanço material para cada componente

$$F[1]x[i,1] = F[2]x[i,2] + F[3]x[i,3] \quad ; \quad i=1,2,\dots,N \quad (4)$$

- Relações de equilíbrio termodinâmico

$$T[2] = T[3] \quad (5)$$

$$P[2] = P[3] \quad (6)$$

$$K[i] = \frac{x[i,2]}{x[i,3]} \quad ; \quad i=1,2,\dots,N \quad (7)$$

onde $K[i]$ é o valor do coeficiente de partição do componente i

- Equação de balanço energético

$$F[1]h[1] + Q = F[2]h[2] + F[3]h[3] \quad ; \quad i=1,2,\dots,N \quad (8)$$

onde $h[m]$ é a entalpia molar do m -ésimo fluxo, a qual é uma função da composição, temperatura e pressão da corrente e Q é fluxo de calor fornecido à corrente de alimentação $F[1]$.

Tem-se então $3N+10$ variáveis ($3N$ composições + $F[1]$, $F[2]$, $F[3]$, Q , $T[1]$, $T[2]$, $T[3]$, $P[1]$, $P[2]$, $P[3]$) e $2N+6$ equações. Portanto o número de graus de liberdade do sistema é:



$$F=(3N+10)-(2N+6)=N+4 \quad (9)$$

Assim, para resolver o sistema de equações é necessário especificar $N+4$ variáveis. Comumente isto é feito especificando-se $N-1$ composições da alimentação (a N -ésima composição é dependente) mais 5 variáveis adicionais que são definidas conforme os seguintes casos principais (outros casos podem existir dependendo das especificações do sistema):

- flash isotérmico: são especificadas $F[1]$, $T[1]$, $P[1]$, $T[3]$ ou $T[2]$ e $P[3]$ ou $P[2]$
- flash adiabático: são especificadas $F[1]$, $T[1]$, $P[1]$, $Q=0$, $P[3]$ ou $P[2]$
- fração vaporizada ou condensada da alimentação conhecida: são especificadas $F[1]$, $T[1]$, $P[1]$, $P[3]$ ou $P[2]$ e $F[2]/F[1]$ ou $F[3]/F[1]$.

4. PROBLEMA

O problema a ser resolvido neste trabalho encontra-se proposto em CARNAHAM *et al* (1967) e consiste na destilação flash de uma corrente de gás natural contendo nove componentes dos quais metano é o mais abundante sendo o produto de interesse. A unidade opera com um fluxo de gás natural de 1000 mols/h a uma pressão de 1600 psia e temperatura de 120 °F. O objetivo do problema é determinar o fluxo e a composição das correntes de vapor e líquido que saem da unidade. A Tabela 1 apresenta a fração molar e o coeficiente de partição para cada componente presente na corrente de alimentação.

Tabela 1 - Fração molar e coeficiente de partição de cada componente na corrente de alimentação da unidade de destilação flash

Componente	i	$x[i]$	$K[i]$
Dióxido de Carbono	1	0,0046	1,65
Metano	2	0,8345	3,09
Etano	3	0,0381	0,72
Propano	4	0,0163	0,39
Isobutano	5	0,0050	0,21
n-Butano	6	0,0074	0,175
Pentanos	7	0,0287	0,093
Hexanos	8	0,0220	0,065
Heptanos ⁺	9	0,434	0,036

5. ESTRATÉGIAS DE SOLUÇÃO

5.1 Método direto

O método direto consiste na solução simultânea das equações governantes do sistema que para o caso em análise são as seguintes:

$$\sum_{i=1}^9 x[i,1] = 1 \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^9 x[i,2] = 1 \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^9 x[i,3] = 1 \quad (12)$$

$$T[2]=T[3] \quad (13)$$

$$P[2]=P[3] \quad (14)$$

$$K[i] = \frac{x[i,2]}{x[i,3]} \quad ; \quad i = 1,2,\dots,9 \quad (15)$$

$$F[1]x[i,1]=F[2]x[i,2]+F[3]x[i,3] \quad ; \quad i=1,2,\dots,9 \quad (16)$$

A equação de balanço de energia não é necessária para a resolução do problema porque no caso não foi solicitado calcular a carga térmica de aquecimento da unidade Q . Assim, tem-se $3N+7$ variáveis ($3N$ composições + $F[1]$, $F[2]$, $F[3]$, $T[2]$, $T[3]$, $P[2]$, $P[3]$) e $2N+5$ equações resultando num total de graus de liberdade $F=(3N+7)-(2N+5)=N+2=9+2=11$. Portanto, para a resolução do problema é necessário especificar 11 variáveis. Para o caso, foram especificados $F[1]=1000$ mols/h, $T[2]=120^\circ\text{F}$, $P[2]=1600$ psia e oito composições (frações molares) da alimentação.

Solução no Mathematica

Os dados de entrada e saída estão mostrados tal como foram gerados pela interface do *Mathematica*.

Primeiro, define-se uma função que armazene os valores de $K[i]$:

```
In[1]= K[i_] := {1.65, 3.09, .72, .39, .21, .175, .093, .065, .036}[[i]]
```

Em seguida, definem-se as funções que irão gerar, simbolicamente, as equações governantes e usa-se **Join** para colocar todas as equações em uma única lista, chamada **sistemaEqs**:



```
In[2]:= eqsFracmolar = Table[Sum[x[i, m] == 1, {m, 1, 3}];

eqsComponentes = Table[x[i, 1] F[1] == x[i, 2] F[2] + x[i, 3] F[3], {i, 1, 9}];
eqsEquil1 = {T[2] == T[3], P[2] == P[3]};
eqsEquil2 = Table[x[i, 2] == K[i] x[i, 3], {i, 1, 9}];
eqsVarfluxo = {x[1, 1] == .0046, x[2, 1] == .8345, x[3, 1] == .0381, x[4, 1] == .0163, x[5, 1] == .005,
  x[6, 1] == .0074, x[7, 1] == .0287, x[8, 1] == .022, F[1] == 1000, T[2] == 120, P[2] == 1600};
sistemaEqs = Join[eqsFracmolar, eqsComponentes, eqsEquil1, eqsEquil2, eqsVarfluxo]

Out[2]= {x[1, 1] + x[2, 1] + x[3, 1] + x[4, 1] + x[5, 1] + x[6, 1] + x[7, 1] + x[8, 1] + x[9, 1] == 1,
  x[1, 2] + x[2, 2] + x[3, 2] + x[4, 2] + x[5, 2] + x[6, 2] + x[7, 2] + x[8, 2] + x[9, 2] == 1,
  x[1, 3] + x[2, 3] + x[3, 3] + x[4, 3] + x[5, 3] + x[6, 3] + x[7, 3] + x[8, 3] + x[9, 3] == 1,
  F[1] x[1, 1] == F[2] x[1, 2] + F[3] x[1, 3], F[1] x[2, 1] == F[2] x[2, 2] + F[3] x[2, 3],
  F[1] x[3, 1] == F[2] x[3, 2] + F[3] x[3, 3], F[1] x[4, 1] == F[2] x[4, 2] + F[3] x[4, 3],
  F[1] x[5, 1] == F[2] x[5, 2] + F[3] x[5, 3], F[1] x[6, 1] == F[2] x[6, 2] + F[3] x[6, 3],
  F[1] x[7, 1] == F[2] x[7, 2] + F[3] x[7, 3], F[1] x[8, 1] == F[2] x[8, 2] + F[3] x[8, 3],
  F[1] x[9, 1] == F[2] x[9, 2] + F[3] x[9, 3], T[2] == T[3], P[2] == P[3], x[1, 2] == 1.65 x[1, 3],
  x[2, 2] == 3.09 x[2, 3], x[3, 2] == 0.72 x[3, 3], x[4, 2] == 0.39 x[4, 3], x[5, 2] == 0.21 x[5, 3],
  x[6, 2] == 0.175 x[6, 3], x[7, 2] == 0.093 x[7, 3], x[8, 2] == 0.065 x[8, 3], x[9, 2] == 0.036 x[9, 3],
  x[1, 1] == 0.0046, x[2, 1] == 0.8345, x[3, 1] == 0.0381, x[4, 1] == 0.0163, x[5, 1] == 0.005,
  x[6, 1] == 0.0074, x[7, 1] == 0.0287, x[8, 1] == 0.022, F[1] == 1000, T[2] == 120, P[2] == 1600}
```

A etapa final é definir uma função que contenha todas as variáveis para as quais as equações serão resolvidas:

```
In[3]:= varSistema = Join[Flatten[Table[x[i, m], {i, 1, 9}, {m, 1, 3}], {F[1], F[2], F[3]},
  {T[2], T[3], P[2], P[3]}]
Out[3]= {x[1, 1], x[1, 2], x[1, 3], x[2, 1], x[2, 2], x[2, 3], x[3, 1], x[3, 2], x[3, 3], x[4, 1], x[4, 2],
  x[4, 3], x[5, 1], x[5, 2], x[5, 3], x[6, 1], x[6, 2], x[6, 3], x[7, 1], x[7, 2], x[7, 3],
  x[8, 1], x[8, 2], x[8, 3], x[9, 1], x[9, 2], x[9, 3], F[1], F[2], F[3], T[2], T[3], P[2], P[3]}
```

As equações são resolvidas com a função **Solve**:

```
In[4]:= Solve[sistemaEqs, varSistema]
Out[4]= {{T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
  x[1, 2] → 0.00235031, x[1, 3] → 0.00142443, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.315686, x[2, 3] → 0.102164,
  x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.691696, x[3, 3] → 0.960689, x[4, 1] → 0.0163, x[4, 2] → -0.00582052,
  x[4, 3] → -0.0149244, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → -0.000614203, x[5, 3] → -0.00292478, x[6, 1] → 0.0074,
  x[6, 2] → -0.000707814, x[6, 3] → -0.00404465, x[7, 1] → 0.0287, x[7, 2] → -0.00126449,
  x[7, 3] → -0.0135966, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → -0.000647981, x[8, 3] → -0.00996895,
  x[9, 2] → -0.000677444, x[9, 3] → -0.0188179, F[3] → -2429.79, F[2] → 3429.79, F[1] → 1000.},
  {T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
  x[1, 2] → 0.00370692, x[1, 3] → 0.00224662, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.590316, x[2, 3] → 0.191041,
  x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.049989, x[3, 3] → 0.0694291, x[4, 1] → 0.0163, x[4, 2] → 0.375187,
  x[4, 3] → 0.962018, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → -0.0038442, x[5, 3] → -0.0183057, x[6, 1] → 0.0074,
  x[6, 2] → -0.00392968, x[6, 3] → -0.0224553, x[7, 1] → 0.0287, x[7, 2] → -0.00578113,
  x[7, 3] → -0.0621626, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → -0.00282154, x[8, 3] → -0.0434083,
  x[9, 2] → -0.0028225, x[9, 3] → -0.0784028, F[3] → -611.568, F[2] → 1611.57, F[1] → 1000.},
  {T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
  x[1, 2] → 0.00417096, x[1, 3] → 0.00252785, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.709239,
  x[2, 3] → 0.229527, x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.0424062, x[3, 3] → 0.0588974, x[4, 1] → 0.0163,
  x[4, 2] → 0.0275531, x[4, 3] → 0.0706488, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → 0.28245, x[5, 3] → 1.345,
  x[6, 1] → 0.0074, x[6, 2] → -0.0320373, x[6, 3] → -0.18307, x[7, 1] → 0.0287, x[7, 2] → -0.0185569,
  x[7, 3] → -0.199537, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → -0.00798238, x[8, 3] → -0.122806,
  x[9, 2] → -0.00724283, x[9, 3] → -0.20119, F[3] → -261.117, F[2] → 1261.12, F[1] → 1000.},
```

```

(T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
x[1, 2] → 0.00425604, x[1, 3] → 0.00257942, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.732815,
x[2, 3] → 0.237157, x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.0414032, x[3, 3] → 0.0575044, x[4, 1] → 0.0163,
x[4, 2] → 0.0240016, x[4, 3] → 0.0615426, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → 0.0219069, x[5, 3] → 0.104319,
x[6, 1] → 0.0074, x[6, 2] → 0.225229, x[6, 3] → 1.28703, x[7, 1] → 0.0287, x[7, 2] → -0.0286776,
x[7, 3] → -0.308361, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → -0.0112761, x[8, 3] → -0.173478,
x[9, 2] → -0.00965837, x[9, 3] → -0.268288, F[3] → -205.152, F[2] → 1205.15, F[1] → 1000.),
(T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
x[1, 2] → 0.00444244, x[1, 3] → 0.00269239, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.786598,
x[2, 3] → 0.254563, x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.0394824, x[3, 3] → 0.0548367, x[4, 1] → 0.0163,
x[4, 2] → 0.0189716, x[4, 3] → 0.0486452, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → 0.00756087,
x[5, 3] → 0.0360042, x[6, 1] → 0.0074, x[6, 2] → 0.0128572, x[6, 3] → 0.0734698, x[7, 1] → 0.0287,
x[7, 2] → 0.235395, x[7, 3] → 2.53113, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → -0.0745484, x[8, 3] → -1.1469,
x[9, 2] → -0.03076, x[9, 3] → -0.854446, F[3] → -90.0344, F[2] → 1090.03, F[1] → 1000.),
(T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
x[1, 2] → 0.00449739, x[1, 3] → 0.00272569, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.803042,
x[2, 3] → 0.259884, x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.0389779, x[3, 3] → 0.054136, x[4, 1] → 0.0163,
x[4, 2] → 0.0179237, x[4, 3] → 0.0459581, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → 0.00639285,
x[5, 3] → 0.0304421, x[6, 1] → 0.0074, x[6, 2] → 0.0101793, x[6, 3] → 0.0581674, x[7, 1] → 0.0287,
x[7, 2] → 0.0659527, x[7, 3] → 0.709169, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → 0.131818, x[8, 3] → 2.02798,
x[9, 2] → -0.0787845, x[9, 3] → -2.18846, F[3] → -57.9163, F[2] → 1057.92, F[1] → 1000.),

(T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
x[1, 2] → 0.00481491, x[1, 3] → 0.00291813, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → 0.903759,
x[2, 3] → 0.292479, x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.0364921, x[3, 3] → 0.0506835, x[4, 1] → 0.0163,
x[4, 2] → 0.0138462, x[4, 3] → 0.0355032, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → 0.00350575,
x[5, 3] → 0.016694, x[6, 1] → 0.0074, x[6, 2] → 0.00482357, x[6, 3] → 0.0275632, x[7, 1] → 0.0287,
x[7, 2] → 0.0136343, x[7, 3] → 0.146605, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → 0.00836567, x[8, 3] → 0.128703,
x[9, 2] → 0.0107587, x[9, 3] → 0.298852, F[3] → 113.301, F[2] → 886.699, F[1] → 1000.),
(T[3] → 120., P[3] → 1600., T[2] → 120., P[2] → 1600., x[9, 1] → 0.0434, x[1, 1] → 0.0046,
x[1, 2] → 2.1441, x[1, 3] → 1.29946, x[2, 1] → 0.8345, x[2, 2] → -1.16996, x[2, 3] → -0.378629,
x[3, 1] → 0.0381, x[3, 2] → 0.0191934, x[3, 3] → 0.0266574, x[4, 1] → 0.0163, x[4, 2] → 0.00328503,
x[4, 3] → 0.00842317, x[5, 1] → 0.005, x[5, 2] → 0.000474881, x[5, 3] → 0.00226134, x[6, 1] → 0.0074,
x[6, 2] → 0.00057181, x[6, 3] → 0.00326749, x[7, 1] → 0.0287, x[7, 2] → 0.00111657,
x[7, 3] → 0.0120061, x[8, 1] → 0.022, x[8, 2] → 0.000587663, x[8, 3] → 0.00904096,
x[9, 2] → 0.000630553, x[9, 3] → 0.0175153, F[3] → 2533.02, F[2] → -1533.02, F[1] → 1000.)}

```

5.2 Método de Rachford-Rice

Este método pode ser usado somente quando os valores de $K[i]$ são independentes das composições e consiste dos seguintes passos (HIGGINS, 2002):

1) Usar a equação de balanço material global para eliminar $F[3]$ das equações de balanço material componente obtendo-se:

$$F[1]x[i,1]=F[2]x[i,2]+(F[1]-F[2])x[i,3] \quad (17)$$

2) Eliminar $x[i,2]$ da equação (17) usando a relação de equilíbrio $K[i]=x[i,2]/x[i,3]$:

$$F[1]x[i,1] = F[2]K[i]x[i,3] + (F[1] - F[2])x[i,3] \quad (18)$$

3) Resolver a Equação (18) para $x[i,3]$:

$$x[i,3] = \frac{F[1]x[i,1]}{(F[2]K[i] + F[1] - F[2])} = \frac{x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} \quad (19)$$

onde $\psi = F[2]/F[1]$ é a fração vaporizada da alimentação.

4) Obter $x[i,2]$ usando a relação de equilíbrio $K[i] = x[i,2]/x[i,3]$:

$$x[i,2] = K[i]x[i,3] = \frac{K[i]x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} \quad (20)$$

5) Fazer o somatório das frações molares dos componentes na corrente 3 e igualar a 1:

$$\sum_{i=1}^N x[i,3] = \sum_{i=1}^N \frac{x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} = 1 \quad (21)$$

6) Fazer o somatório das frações molares dos componentes na corrente 2 e igualar a 1:

$$\sum_{i=1}^N x[i,2] = \sum_{i=1}^N \frac{K[i]x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} = 1 \quad (22)$$

7) Igualar a equação (21) à equação (22) obtendo-se:

$$\sum_{i=1}^N \frac{x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} = \sum_{i=1}^N \frac{K[i]x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} \quad (23)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} - \sum_{i=1}^N \frac{K[i]x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} = 0 \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{(1 - K[i])x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} = 0 \quad (25)$$

8) Resolver a equação não linear $\mathcal{F}(\psi) = \sum_{i=1}^N \frac{(1 - K[i])x[i,1]}{1 + \psi(K[i] - 1)} = 0$

9) Determinar $F[2] = \psi F[1]$, $F[3] = F[1] - F[2]$ e as frações molares pelas equações (19) e (20)

Solução no Mathematica

Primeiro, definem-se funções para os valores de $K[i]$ e da composição da alimentação:

```
In[5]= K[i_] := {1.65, 3.09, .72, .39, .21, .175, .093, .065, .036}[[i]]
      x[i_, 1] := {0.0046, .8345, .0381, .0163, .005, .0074, .0287, .022, .0434}[[i]]
```

Em seguida, define-se a função $\mathcal{F}(\psi)$:

$$\text{In}[6]:= \mathcal{F}[\psi] := \sum_{i=1}^9 \left(\frac{x[i, 1] (1 - K[i])}{1 + \psi (K[i] - 1)} \right)$$

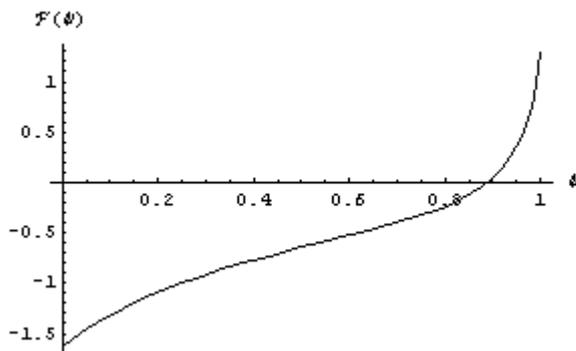
Para o exemplo dado, a função $\mathcal{F}(\psi)$ assume a seguinte forma:

$$\text{In}[7]:= \mathcal{F}[\psi]$$

$$\text{Out}[7]= \frac{0.0418376}{1 - 0.964 \psi} + \frac{0.02057}{1 - 0.935 \psi} + \frac{0.0260309}{1 - 0.907 \psi} + \frac{0.006105}{1 - 0.825 \psi} + \frac{0.00395}{1 - 0.79 \psi} + \frac{0.009943}{1 - 0.61 \psi} + \frac{0.010668}{1 - 0.28 \psi} - \frac{0.00299}{1 + 0.65 \psi} - \frac{1.74411}{1 + 2.09 \psi}$$

Para resolver esta equação é necessária uma estimativa inicial para a raiz, que deve estar no intervalo $0 \leq \psi \leq 1$. O gráfico a seguir mostra que há uma única raiz neste intervalo:

$$\text{In}[8]:= \text{Plot}[\mathcal{F}[\psi], \{\psi, 0, 1\}, \text{AxesLabel} \rightarrow \{\psi, \mathcal{F}(\psi)\}];$$



A raiz é encontrada usando-se a função **FindRoot**:

$$\text{In}[9]:= \text{soln} = \text{FindRoot}[\mathcal{F}[\psi] == 0, \{\psi, .85\}]$$

$$\text{Out}[9]= \{\psi \rightarrow 0.886699\}$$

A tarefa final é computar as composições nos fluxos de líquido e vapor:

$$\text{In}[10]:= \text{Table}[x[i, 2] = \frac{K[i] x[i, 1]}{1 + \psi (K[i] - 1)} /. \text{soln}, \{i, 1, 9\}]$$

$$\text{Out}[10]= \{0.00481491, 0.903759, 0.0364921, 0.0138462, 0.00350575, 0.00482357, 0.0136343, 0.00836568, 0.0107587\}$$

$$\text{In}[11]:= \text{Table}[x[i, 3] = \frac{x[i, 1]}{1 + \psi (K[i] - 1)} /. \text{soln}, \{i, 1, 9\}]$$

$$\text{Out}[11]= \{0.00291813, 0.292479, 0.0506835, 0.0355032, 0.0166941, 0.0275633, 0.146605, 0.128703, 0.298852\}$$



6. DISCUSSÃO

6.1 Método Direto

Foram obtidas oito soluções para o sistema de equações que governam a unidade flash. A obtenção de múltiplas soluções já era um resultado esperado devido a não linearidade das equações. Entretanto, das oito soluções obtidas, apenas uma tem significado físico visto que as demais soluções forneceram frações molares e/ou fluxos negativos o que não é aceitável. A solução válida para o problema é transcrita a seguir:

$$\{T[3] \rightarrow 120., P[3] \rightarrow 1600., T[2] \rightarrow 120., P[2] \rightarrow 1600., \\ x[9,1] \rightarrow 0.0434, x[1,1] \rightarrow 0.0046, x[1,2] \rightarrow 0.00481491, \\ x[1,3] \rightarrow 0.00291813, x[2,1] \rightarrow 0.8345, x[2,2] \rightarrow 0.903759, \\ x[2,3] \rightarrow 0.292479, x[3,1] \rightarrow 0.0381, x[3,2] \rightarrow 0.0364921, \\ x[3,3] \rightarrow 0.0506835, x[4,1] \rightarrow 0.0163, x[4,2] \rightarrow 0.0138462, \\ x[4,3] \rightarrow 0.0355032, x[5,1] \rightarrow 0.005, x[5,2] \rightarrow 0.00350575, \\ x[5,3] \rightarrow 0.016694, x[6,1] \rightarrow 0.0074, x[6,2] \rightarrow 0.00482357, \\ x[6,3] \rightarrow 0.0275632, x[7,1] \rightarrow 0.0287, x[7,2] \rightarrow 0.0136343, \\ x[7,3] \rightarrow 0.146605, x[8,1] \rightarrow 0.022, x[8,2] \rightarrow 0.00836567, \\ x[8,3] \rightarrow 0.128703, x[9,2] \rightarrow 0.0107587, x[9,3] \rightarrow 0.298852, \\ F[3] \rightarrow 113.301, F[2] \rightarrow 886.699, F[1] \rightarrow 1000.\},$$

Quase todo o metano presente na corrente de alimentação ($x[2,1]F[1]=0,8345 \times 1000=834,5$ mols/h) foi separado dos demais componentes como o produto majoritário na corrente de topo ($x[2,2]F[2]=0,9038 \times 886,7=801,4$ mols/h). Este é um importante resultado a ser discutido com os alunos porque através da simulação pode-se mostrar que a destilação flash é de fato eficiente para separar de uma mistura, um componente que tenha volatilidade muito maior que os demais. No caso este componente é o metano e sua alta volatilidade é indicada pelo valor alto do seu coeficiente de partição.

6.2 Método de Rachford-Rice

Uma única solução da equação $\mathcal{F}(\psi)=0$ foi obtida no intervalo de procura da raiz fisicamente definido como $0 \leq \psi \leq 1$ visto que ψ representa a fração da alimentação que é vaporizada. Utilizando os recursos gráficos do *Mathematica* foi possível plotar $\mathcal{F}(\psi)$ em função de ψ neste intervalo e ter uma noção aproximada do valor da raiz evitando-se problemas de convergência devido a uma má estimativa inicial. Como era esperado, a solução por um ou outro método fornece os mesmos valores de fluxos e de frações molares para as correntes de vapor e líquido que saem da unidade.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o cálculo de uma unidade de destilação flash, um problema clássico de Engenharia Química, foi realizado utilizando-se o software *Mathematica*.

Através do uso deste software é possível explorar os seguintes aspectos acadêmicos:

- multiplicidade de soluções de um sistema de equações algébricas não lineares
- eficiência da operação flash para separar misturas
- elaboração de gráficos de funções visando fazer uma adequada estimativa inicial de raízes de equações algébricas não lineares



Além disso, a utilização deste software numa aula em laboratório de informática pode trazer grande motivação aos alunos facilitando significativamente tanto o ensino quanto o aprendizado de Operações Unitárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GUNTHER, P. A. S. **Noções de Equilíbrio Líquido-Vapor**. São Paulo: USP/Escola Politécnica/Departamento de Engenharia Química, 1988. (Notas de Aula)

BRITO, R. **Operações Unitárias III**. Campina Grande: UFPB/Centro de Ciências e Tecnologia/Departamento de Engenharia Química, 2002. (Notas de Aula)

CARNAHAN, B.; LUTHER, H. A.; WILKES, J. O. **Applied Numerical Methods**. New York: John Wiley & Sons, 1969.

HIGGINS, B. G. **Class Notes**. Davis: University of California, 2002.

PROPOSAL OF APPLICATION OF THE MATHEMATICA SOFTWARE IN TEACHING OF UNIT OPERATIONS

Abstract: *In teaching of certain disciplines of Chemical Engineering course, computational resources are few or unexploited. This work intends to propose an application of the Mathematica software as an auxiliary tool for teaching Unit Operations. The proposal consists in simulating a multicomponent flash distillation unit employing the Mathematica. The use of this tool may ease the understanding of the fundamentals involved in this separation process and contribute significantly to the teaching-learning process.*

Key-words: *Separation process, Flash distillation, Simulation, Mathematica.*